

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 3月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-099100
[ST. 10/C]: [JP2004-099100]

REC'D 07 OCT 2004	
WIPO	PCT

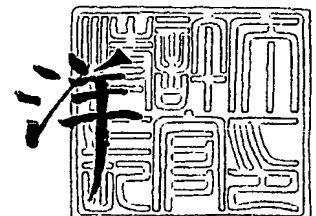
出 願 人
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b).

2004年 9月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 X1040403
【提出日】 平成16年 3月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 59/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
 【氏名】 宮崎 久遠
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
 【氏名】 高橋 秀明
【特許出願人】
 【識別番号】 303046314
 【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
 【代表者】 藤原 健嗣
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 228095
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

フラットパネルディスプレイの対向する基板をシール剤により張り合わせる工程を含む FPD の製造方法において、(a) 1 分子中に少なくとも 2 個以上のエポキシ基を有する化合物、(b) オルト位に *t*-ブチル基を有しない 3 核以上から成る多核フェノール、(c) 水酸基を有するビニルエーテル化合物、および (d) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とするカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いることを特徴とするフラットパネルディスプレイの製造方法。

【請求項 2】

(b) 多核フェノールが、オルト位に炭素数 4 以上から成るアルキル基またはシクロアルキル基を有しないことを特徴とする請求項 1 に記載のカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いることを特徴とするフラットパネルディスプレイの製造方法。

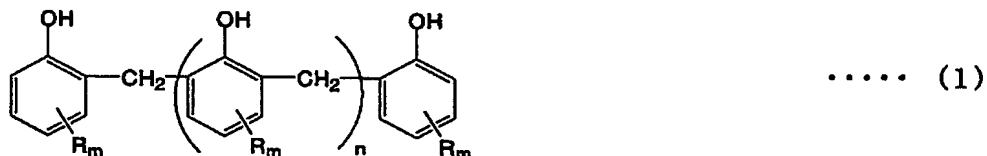
【請求項 3】

(b) 多核フェノールが、少なくとも一方のオルト位が無置換であるフェノール部位を、分子中に少なくとも 2 つ以上有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いることを特徴とするフラットパネルディスプレイの製造方法。

【請求項 4】

(b) 多核フェノールが、下記一般式 (1) で示される縮合物のうち、式中 $n = 1 \sim 5$ の 3 核体から 7 核体を 40 wt % 以上含有する請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いることを特徴とするフラットパネルディスプレイの製造方法。

【化 1】



(式中 R は、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アリール基またはアラルキル基を示し、 m 個の R は互いに独立でも異なってもよく、 m は 0～3 の整数、 n は 0 以上の整数であり、 m が 1 以上の場合 R は OH 基のオルト位に位置することはない)

【請求項 5】

フラットパネルディスプレイが有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のフラットパネルディスプレイの製造方法。

【請求項 6】

製造方法が請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法であることを特徴とするフラットパネルディスプレイ。

【請求項 7】

フラットパネルディスプレイが有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであることを特徴とする請求項 6 に記載のフラットパネルディスプレイ。

【書類名】明細書

【発明の名称】フラットパネルディスプレイおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、カチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いることを特徴とするフラットパネルディスプレイ（以下「FPD」と記す）およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、光硬化性、接着性、耐透湿性に優れたカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いて製造されるFPD、特に好適には有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（以下「有機ELD」と記す）、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子、電気業界において種々の表示素子を利用したFPDの開発、製造が行われている。これらのディスプレイの多くは、ガラスやプラスチックなどのフラットパネルから成るセルに表示素子を封止したものであり、その代表として、液晶ディスプレイ（LCD）、ELD、電子ペーパー等が挙げられる。これらのうちELD、とりわけ有機ELDは自発光ならではの高視野角、高コントラスト性に加え、高輝度、高効率、高速応答性、多色化の点で優れており、薄型フルカラーディスプレイ用途として期待されている。また、電極および発光層が非常に薄膜であるため、プラスチック基材上に形成させることでフレキシブルなディスプレイや、大型平面照明用途としての可能性も検討されている。

【0003】

有機EL素子は、電子注入電極から直接または電子輸送層を介して発光層に注入された電子と、正孔注入電極から直接または正孔輸送層を介して発光層に注入された正孔との再結合により発光が生じる。このような発光機構に基づく有機EL素子の電極には、非常に活性で化学的に不安定な合金が用いられ、外部からの水分や酸素による腐食、酸化が起こりダークスポットと呼ばれる未発光部の形成とその著しい増加および経時での輝度の劣化が見られる。また、有機EL素子の発光層や電荷輸送層には有機材料が用いられているため、水分や酸素により劣化を受け易く、同様にダークスポットの形成や輝度低下を招くという問題がある。そのため、実用的な有機EL素子とするには、有機材料や電極材料に水分や酸素が入らないように素子を効果的に封止（シール）する必要がある。

【0004】

FPDの封止方法としては、従来LCDの封止に用いられてきた熱硬化型エポキシ樹脂を用いる方法があるが、この場合150℃～180℃という高温で2時間程度加熱硬化する必要がある、生産性が上がらないだけでなく、有機ELのような熱に弱い材料を用いた素子の場合、好ましい方法ではない。

【0005】

これに対し、低温速硬化が可能な方法として光硬化型シール剤の開発が試みられており、通常光ラジカル硬化型シール剤と光カチオン型シール剤がある。光ラジカル硬化型シール剤の場合、アクリル系樹脂が主に用いられ、多様なアクリレート系モノマーやオリゴマーが利用できるという利点はあるが、一般に耐透湿性が不十分であり、また硬化収縮が大きく基材との接着性が不十分であるといった問題もあり、未だ満足できる性能の材料はない。一方、光カチオン硬化型シール剤の場合、主にエポキシ系樹脂が用いられており、接着性、耐透湿性は比較的良好であるが、実質加熱プロセスを用いることなく光によってのみ硬化させようとした場合、硬化性が不十分であり重合性モノマーやオリゴマーの転化率が向上しないという問題があった。このため、光カチオン重合の重合性化合物の光硬化性を向上させるため、芳香族エーテル化合物や脂肪族チオエーテル化合物を併用したり（特許文献1および2参照）、水酸基を有する化合物を併用する試みもなされているが（特許文献3参照）十分な光硬化性および硬化物性は得られていない。前記の如く、水酸基を有する化合物を併用すると、確かにエポキシへの連鎖移動反応が起こり反応性は向上するが、得られる重合体の分子量は低く十分な物性を持つ硬化物を得ることはできないのが実情である。

【特許文献1】特開2003-096184

【特許文献2】特開2003-096185

【特許文献3】特開平11-224771

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、光のみで硬化させた場合でも十分な硬化性を有し、しかも優れた接着性と耐透湿性を有するカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いて製造されるLCD、有機ELD、電位ペーパー等のFPD、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、前記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特段の加熱プロセスを用いなくとも優れた光硬化性を有し、また基材との接着性および耐透湿性にも優れるカチオン重合性感光性組成物を見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明はフラットパネルディスプレイの対向する基板をシール剤により張り合わせる工程を含むFPDの製造方法において、(a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物、(b) オルト位にt-ブチル基を有しない3核以上から成る多核フェノール、(c) 水酸基を有するビニルエーテル化合物、および(d) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とするカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いることを特徴とするフラットパネルディスプレイの製造方法、およびそれによって製造されるフラットパネルディスプレイを提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明のカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いてFPDを製造する場合、該シール剤の優れた光硬化性から、生産性が大幅に向上するだけでなく、硬化物の接着性や耐透湿性が優れるため、得られるFPDの寿命を延ばすことができ、信頼性を向上させる等の効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明について、以下具体的に説明する。本発明のFPDおよびその製造方法において用いられるシール剤であるカチオン重合性感光性組成物中の(a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物としては、この要件を満たすエポキシ化合物であれば特に制限はなく、グリシジルエーテル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物等が挙げられる。グリシジルエーテル型エポキシ化合物の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、又はトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトリールトリグリシジルエーテル、又はテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘプタグリシジルエーテル、又はヘキサグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン・フェノール付加型グリシジルエーテル、メチレンビス(2, 7-ジヒドロキシナフタレン)テトラグリシジルエーテル、1, 6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル等を挙げることができる。脂環エポキシ化合物の具体例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-

エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スプロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジオキサイド、エチレングリコールジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられ、2官能脂環式エポキシ化合物としてはセロキサイド2021、2080、3000(ダイセル化学工業社製)、多官能脂環式エポキシ化合物としてはエポリドGT300、GT400(ダイセル化学工業社製)等を用いることができる。このうち、脂環式エポキシ化合物がカチオン重合反応性に優れるため好ましい。これらのエポキシ基を有する化合物は、1種単独あるいは2種以上を組み合わせて使用しても良い。

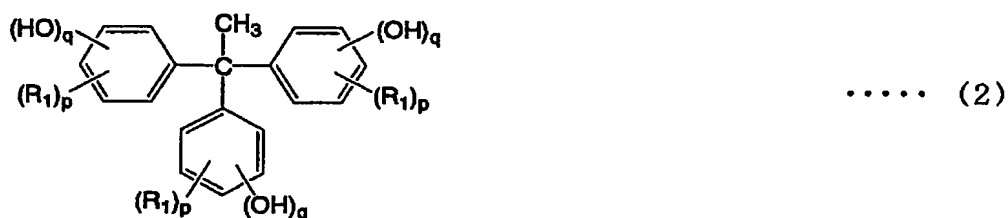
【0010】

本発明で用いられる(b)多核フェノールは、オルト位にヒドロキシル基を有しない、好ましくはオルト位に炭素数4以上から成るアルキル基またはシクロアルキル基を有しない、分子中にフェノール部位を3個(3核)以上からなる多核フェノール化合物であり、ヒンダードフェノール等、一般にラジカル禁止剤や酸化防止剤と呼ばれるフェノール化合物はこれには含まれない。すなわち、本発明の感光性組成物に用いられる多核フェノールは、該フェノール性水酸基が直接光硬化反応に関与するため、反応の阻害因子となる嵩高い置換基がフェノール性水酸基のオルト位に置換したものは好ましくなく、さらには少なくとも一方のオルト位が無置換であるフェノール部位を、分子中に少なくとも2つ以上有することが必要である。

このような多核フェノールとしては、例えば
下記式(2)

【0011】

【化1】

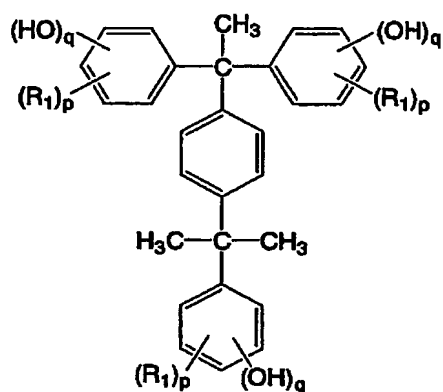


【0012】

下記式(3)

【0013】

【化 2】



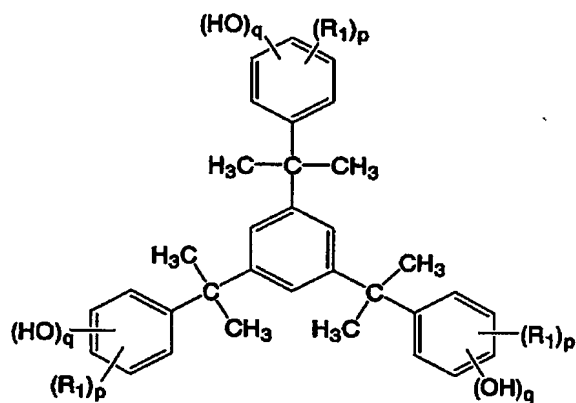
..... (3)

【0014】

下記式 (4)

【0015】

【化 3】



..... (4)

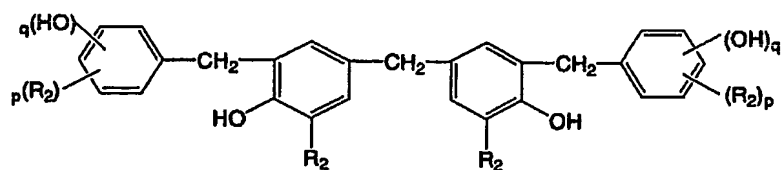
【0016】

(式中、 R_1 は炭素数 1～5 のアルキル基およびアルコキシ基を示し、異なるベンゼン環の R_1 は互いに同一でも異なってもよく、また p 個の R_1 は互いに同一でも異なってもよい。 p は 0～4 の整数であり、異なるベンゼン環の p は互いに同一でも異なってもよく、 q は 1～3 の整数であり、異なるベンゼン環の q は互いに同一でも異なってもよい。但し、 R_1 が炭素数 4 または 5 の場合、 R_1 はベンゼン環上の水酸基に対しオルト位に位置することはない)、

下記式 (5)

【0017】

【化 4】



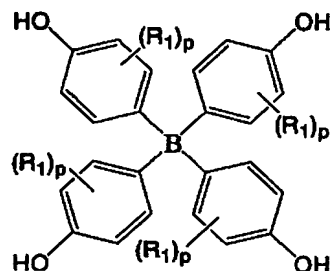
..... (5)

【0018】

(式中、 R_2 は炭素数 1～3 のアルキル基およびアルコキシ基を示し、異なるベンゼン環の R_2 は互いに同一でも異なってもよく、 p および q は前記と同じ。)、
下記式 (6)

【0019】

【化5】

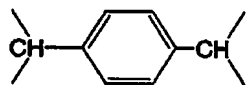


【0020】

(式中、Bは

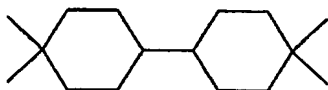
【0021】

【化6】



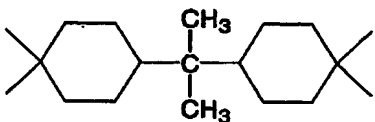
【0022】

【化7】



【0023】

【化8】

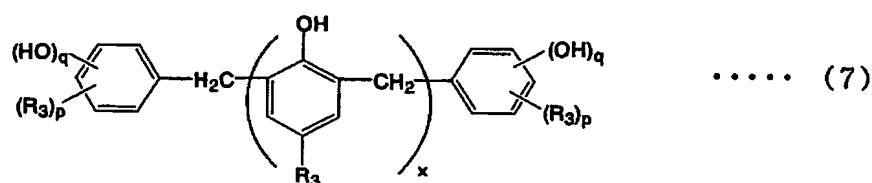


【0024】

から選ばれた基であり、 R_1 および p は前記と同じ)、
下記式 (7)

【0025】

【化9】

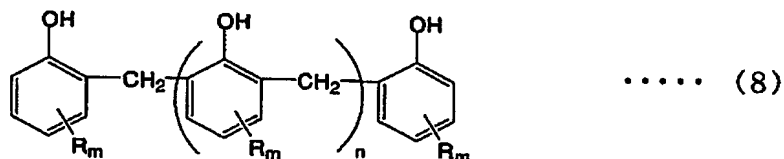


【0026】

(式中、 R_3 は炭素数 1～5 のアルキル基およびアルコキシ基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アリール基またはアラルキル基を示し、異なるベンゼン環の R_3 は互いに同一でも異なってもよく、また p 個の R_3 は互いに同一でも異なってもよく、 x は 1～4 の整数であり、 p および q は前記と同じ。)、および下記一般式 (8) で示される縮合物のうち、式中 $n = 1 \sim 5$ の 3 核体から 7 核体を 40% 以上含有する多核フェノール等を挙げることができる。

【0027】

【化10】



【0028】

(式中 R は、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アリール基またはアラルキル基を示し、異なるベンゼン環の R は互いに同一でも異なってもよく、 m 個の R は互いに独立でも異なってもよい。また、 m は 0～3 の整数であり、異なるベンゼン環の m は互いに独立でも異なってもよく、 n は 0 以上の整数であり、 m が 1 以上の場合 R はベンゼン環の水酸基に対しオルト位に位置することはない)

【0029】

これらのうち、本発明に用いられる多核フェノールとしては、(a) エポキシ化合物や (c) 水酸基含有ビニルエーテルとの相溶性および反応性の点から、一般式 (8) で示される縮合物のうち、式中 $n = 1 \sim 5$ の 3 核体から 7 核体を 40% 以上含有する多核フェノールが好ましい。この多核フェノールにおいて、 m は 0～3 の整数であるが、好ましくは 1～3 であり、より好ましくは 1 である。また、 m が 1～3 の場合、置換基 R はベンゼン核の水酸基に対しメタ位またはパラ位に結合しており、さらに好ましくはパラ位に結合したものである。ここで R は、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アリール基またはアラルキル基を示し、好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基である。炭素数 1～5 のアルキル基としては、例えば メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-アミル基等が挙げられる。炭素数 5～10 のシクロアルキル基としては、炭素数 6 のシクロヘキシル基が好ましい例として挙げられ、炭素数 1～5 のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等が挙げられる。アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられ、アラルキル基としては例えば、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、 α 、 α' -ジメチルベンジル基等が挙げられる。

【0030】

この多核フェノールは、R置換フェノールを、公知の合成方法、すなわち塩酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒存在下、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ホルマリン等と0~150℃で数時間から数十時間反応させることにより、nが0以上の整数で示される縮合体として得られる。このうち本発明において好ましく用いられるのは、n=1~5の3核体から7核体を40%以上含有する多核フェノールであり、好ましくは50%以上、さらに好ましくは60%以上含有する多核フェノールである。n=1~5の3核体から7核体の含有量が40%より少ない場合、すなわちn=0の2核体が多い場合、硬化性が低下し十分な光感度が得られなくなる。一方、n \geq 6の8核体以上の縮合体が多い場合、溶液粘度の上昇と共に反応性が低下し、硬化後の皮膜も十分な強度が得られなくなり好ましくない。また、特にn \geq 6の8核体以上の縮合体が多い場合、耐光性が不足し塗膜の黄変が顕著となり好ましくない。

【0031】

本発明に好適に用いられる多核フェノールは、反応条件にもよるが一般に、用いるR置換フェノールまたはフェノールとホルムアルデヒドの比を制御することにより得ることができる。R置換フェノールがホルムアルデヒドより多いと2核体の含有量が増加し、逆に少ないと8核体以上の含有量が増加する。得られた縮合物が目的とする多核体として得られない場合、蒸留または再沈等の方法により未反応原料、2核体および8核体以上の縮合物を除去する必要がある。この点において新規分子量分布集約型ノボラック樹脂：PAPS（旭有機材工業社製）は、目的とする分子量の縮合体を効率よく得ることが出来ることから、本発明に用いられる多核体フェノールとして好ましい。

【0032】

本多核フェノールの合成に用いられるR置換フェノールの具体的な例としては、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、p-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-プロピルフェノール、m-プロピルフェノール、p-イソプロピルフェノール、m-イソプロピルフェノール、p-t-ブチルフェノール、m-t-ブチルフェノール、p-s-e-c-ブチルフェノール、m-s-e-c-ブチルフェノール、p-t-アミルフェノール、m-t-アミルフェノール、p-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-(α -メチルベンジル)フェノール、m-(α -メチルベンジル)フェノール、p-シクロヘキシルフェノール、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-クロロフェノール、m-クロロフェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等が挙げられる。本発明で用いられる多核フェノールは、前記多核フェノールのうち1種類単独あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0033】

本発明の(c)水酸基を有するビニルエーテル化合物は、分子中に少なくとも1つ以上の水酸基を有することが特徴であり、従来一般に用いられる水酸基を含有しない2官能以上の多官能ビニルエーテルを併用し硬化性を高めることとは意味合いを異にする。すなわち、前記多核フェノールと同様、水酸基を光硬化反応に直性関与させることが重要であり、これによりビニルエーテルによる光カチオン重合と協奏的に反応が進行するため、これまで以上に優れた硬化性が発現できたものと考えている。ここで用いられる水酸基を有するビニルエーテル化合物としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキサンジオールモノビニルエーテル、9-ヒドロキシノニルビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールモノビニルエーテル、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールモノビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、ペンタエリスリトールモノビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、トリシクロデカンジオールモノビニルエーテル、トリシクロデカンジメタノールモノビニルエーテル等を挙げることができる。これらのうち、従来単官能ビニルエーテルは、多官能ビニルエーテルに比べ硬化性が

低く問題であったが、本発明の感光性組成物においては十分高い硬化性を得ることができ、そのため好ましく用いることが出来る。またこれらの水酸基を有するビニルエーテル化合物は、単独でも2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0034】

本発明で使用する(d)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤とは、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましいものとしては照射によりルイス酸を放出するオニウム塩である。このようなものとしては、ルイス酸のジアゾニウム塩、ルイス酸のヨードニウム塩、ルイス酸のスルホニウム塩等が挙げられ、これらはカチオン部分がそれぞれ芳香属ジアゾニウム、芳香属ヨードニウム、芳香属スルホニウムであり、アニオン部分が BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $[\text{BX}_4]^-$ （ただし、Xは少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基）等により構成されたオニウム塩である。具体的には四フッ化ホウ素のフェニルジアゾニウム塩、六フッ化リンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化アンチモンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化ヒ素のトリ-4-メチルフェニルスルホニウム塩、四フッ化アンチモンのトリ-4-メチルフェニルスルホニウム塩、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素のジフェニルヨードニウム塩、アセチルアセトンアルミニウム塩とオルトニトロベンジルシリルエーテル混合体、フェニルチオピリジウム塩、六フッ化リンアレン-鉄錯体等を挙げることができ、CD-1012（商品名：SARTOMER社製）、PCI-019、PCI-021（商品名：日本化薬社製）、オプトマーSP-150、オプトマーSP-170（商品名：旭電化社製）、UVI-6990（商品名：ダウケミカル社製）、CPI-100P、CPI-100A（商品名：サンアプロ社製）、TEPBI-S（商品名：日本触媒社製）等を用いることができ、これらは単独でも2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0035】

本発明のエネルギー線感受性カチオン重合開始剤には、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントン、アントラセン等の光増感剤を併用することもでき、具体的には4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2, 4'-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、9, 10-ジエトキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン等が挙げられる。

【0036】

本発明の感光性組成物には、水酸基を含有しない多官能ビニルエーテルを併用することも可能である。これらのものとしては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル等を挙げることができる。

【0037】

この他、硬化性や硬化時の膜物性に悪影響を及ぼさない程度にカチオン重合性を示す他の化合物を添加することができる。これらの化合物としては、例えば前記以外の低分子量のエポキシ化合物は希釈剤として用いることができ、またオキセタン等の環状エーテル化合物や環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、等が挙げられる。また従来用いられる、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールを、硬化性を損なわない範囲で用いることもできる。

【0038】

本発明の感光性組成物には、さらに必要に応じて（メタ）アクリレートモノマー類やオリゴマー類、および光ラジカル開始剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、ワックス類、酸化防止剤、非反応性ポリマー、微粒子無機フィラー、シランカップリング剤、光安定

剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、スリッパ剤等を添加することもできる。このうち特に耐透湿性を高めるのに、微粒子無機フィラーおよびシランカップリング剤の添加が有効である。このような微粒子無機フィラーとしては、一次粒子の平均径が $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ の無機フィラーであり、具体的にはシリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、雲母等が挙げられる。微粒子無機フィラーは、表面未処理のもの、および表面処理したもの共に使用でき、表面処理した微粒子無機フィラーとしては例えば、メトキシ化、トリメチルシリル化、オクチルシリル化、またはシリコンオイルで表面処理したものが挙げられ、これらの1種単独あるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。また、シランカップリング剤としては、エポキシ基、カルボキシ基、メタクリロイル基等の反応性基を有するアルコキシシラン化合物であり、具体的には γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられ、これらの1種単独あるいは2種以上を組み合わせる使用することが出来る。

【0039】

次に、本発明において用いられる感光性組成物中の各成分の組成割合について説明する。なお、以下に示される部はすべて重量部を表す。

感光性組成物において (b) 多核フェノール中のフェノール性水酸基の官能基濃度 (多価フェノール化合物のモル数 \times 1分子中の水酸基数と定義する) と、(c) ビニルエーテル化合物中の水酸基の官能基濃度 (水酸基を有するビニルエーテル化合物のモル数 \times 1分子中の水酸基数と定義する) を加えた値は、エポキシ基の官能基濃度 (エポキシ化合物のモル数 \times 1分子中のエポキシ基数と定義する) 以下であることが重要である。これは、組成物中のエポキシ基に比べビニルエーテル化合物中の水酸基およびフェノール性水酸基が過剰に存在すると、硬化後の膜の親水性が高くなり過ぎ耐水性が不足する等、硬化膜特性が不十分となるためである。実際の配合割合としてはそれぞれの化合物の分子量にもよるが、一般に (a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物40~99部に対し、(b) 多核フェノールと (c) 水酸基を有するビニルエーテル化合物を合わせたものが1~60部であることが好ましい。このうち、(b) 多核フェノールと (c) 水酸基を有するビニルエーテル化合物の配合割合は、両者の合計を100部とした時、(b) 多核フェノールが0.01~50部に対し、(d) 水酸基を有するビニルエーテル化合物が50~99.99部である。多核フェノールは極少量でもその添加効果は大きく、0.01部からの使用が可能であり、上限が50部である。多核フェノールがこれより多くなると相対的に水酸基を有するビニルエーテル化合物の含有量が低下し、十分な硬化性が得られなくなる。

【0040】

本発明の感光性組成物における (d) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の含有量は、前記 (a) + (b) + (c) を100部とした場合、0.1~10部が好ましく、さらに好ましくは0.2~5重量部である。10部より多い場合、高価な開始剤を過剰に使用することになることから経済的に望ましくないだけでなく、光線透過率が低下し膜底部の硬化が不足するため好ましくない。また0.1部より少ない場合、エネルギー線照射により発生する活性カチオン物質の量が不足し、十分な硬化性が得られなくなる。

前記必要に応じて用いられる微粒子無機フィラーの含有量は、本発明のカチオン重合性感光性組成物において0~70wt%であり、好ましくは0.1~60wt%である。また、シランカップリング剤の含有量は、同様に本発明のカチオン重合性感光性組成物において0~10wt%であり、好ましくは0.1~10wt%である。

【0041】

本発明に係わるシール剤は、前記カチオン重合性感光性組成物から成っており、その優れた硬化性から重合転化率が高く、生産性に優れ、しかも接着性および耐透湿性に優れることからLCD、ELD、電子ペーパー等のFPD用シール剤として好適である。とりわけ有機ELD用シール剤には、高い耐透湿性が求められることから、本発明に係わるシール

ル剤にとって最も好ましい適用例である。

【0042】

以下に本発明による、有機ELDの製造方法について図を用いて説明する。

図-1は、従来の方法により製造されている有機ELDの素子部の断面図である。図-1において基板1の上に正孔注入電極2が形成され、その上部に正孔輸送層3と発光層4が形成され、さらにその上に電子注入電極5が形成される。そして、これらの積層体の周囲には外部から素子を守るための封止材6が形成され、この封止材は正孔注入電極2と接着剤7により張り合わされている。

基板1としては、透明または半透明なガラス、またはポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、環状オレフィン系ポリマー等の樹脂等が用いられるが、これらの材料を薄膜化したフレキシブルな基板を用いることもできる。

【0043】

正孔注入電極2は、透明性のある導電性物質により形成されており、ITO、ATO (Sbをドープした SnO_2)、AZO (Alをドープした ZnO) 等が用いられる。

正孔輸送層3としては、正孔移動度が高く、透明で成膜性の良いものが好ましくTPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン) 等のトリフェニルアミン誘導体の他にポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、ポルフィリン化合物、N, N, N', N'-テトラキス(p-トリル)-p-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール等の芳香族第三級アミン、スチルベン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系アニリン系誘導体、ポリ3-メチルチオフェン等の有機材料が用いられる。

【0044】

発光層4としては、可視領域で蛍光特性を有し、且つ成膜性の良い蛍光体から成るものが好ましい。このようなものとしては、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム (Alq_3)、Be-ベンゾキノリノール (BeBq_2)、および2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4-ビス[5, 7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2, 5-ビス([5- α , α' -ジメチルベンジル]-2-ベンゾオキサゾリル-チオフェン、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-d]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2-(p-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(8-キノリノール)インジウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体、ジリチウムエピンドリジオン等の金属キレート化オキシノイド化合物、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-(3-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)2-メチルベンゼン等のスチリルベンゼン系化合物、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン等のジスチリルピラジン誘導体、およびナフトアルミド誘導体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、クマリン系誘導体、等が用いられる。さらに、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロネン等も用いられる。

【0045】

電子注入電極5としては、Al、In、Mg、Ti等の金属、Mg-Ag、Mg-In

等のMg合金、Al-Li、Al-Sr、Al-Ba等のAl合金等が挙げられる。このうち特に、Al-MgあるいはAl-Li-Mg等の合金は仕事関数が低く、且つ耐食性にも優れており好ましい。

封止材6としては、通常ステンレスやガラス等の水蒸気バリア性に優れた材料が用いられ、これを本発明の特徴であるカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いて、対向の正孔注入電極が形成された基板と張り合わされる。

【0046】

本発明のその他の封止構造から成る有機ELDを図-2に示す。この構造においては、基板1上に正孔注入電極2、正孔輸送層3、発光層4および電子注入電極5を順次形成した後、本発明のカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を接着層7として形成し、その後封止材6を張り合わせる方法で形成されるものである。このような固体膜による全面封止は、封止材としてフレキシブルな材質のものをを用いる場合、特に有効な方法である。

【0047】

基板1上に、上記正孔注入電極2、正孔輸送層3、発光層4、電子注入電極5を形成する方法としては、公知の方法である抵抗加熱蒸着法やイオンビームスパッタ法等を用いて行うことができる。また、本発明に係わるシール剤を基板上に塗布する方法としては、シール剤が均一に塗布できる方法であれば特に制約はないが、例えばスクリーン印刷、フレキソ印刷等の印刷法によるものやディスペンサーを用いて塗布する方法等が挙げられる。

このように塗布されたシール剤は、対向する基板と張り合わされた後、封止材側または基板面側から光を照射することにより硬化が行われる。ここで使用できる光源としては、所定の作業時間内で硬化させることができるものであれば特に制限はなく、通常、紫外線、可視光線の波長の光を照射できるものであり、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯、無電極放電ランプ等が挙げられる。

本発明では、光硬化性に優れ、且つ接着性および耐透湿性にも優れた本発明に係わるカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いて、前記の方法により製造されるFPD、中でも特に有機ELDを提供するものである。

【実施例】

【0048】

本発明を実施例に基づいて説明する。なお、シール剤を用い対向する基板を張り合わせる工程は、製造されるFPDの信頼性を決める重要な工程であることから、実施例においては、本発明のカチオン重合性感光性組成物の光硬化特性および硬化後の接着性、耐透湿性を評価することで、製造されるFPDの評価に代えるものとする。

実施例中の「部」は重量部を、%はwt%を意味する。また、本発明の感光性組成物から成るシール剤の光硬化性および硬化物の特性評価は、以下の方法で行った。

【0049】

<光硬化性および硬化膜の特性評価>

(1) 転化率: IRスペクトルのエポキシ基およびビニル基に基づくピーク強度の減衰から転化率を算出した。

(2) 接着強度: シール剤を30mm×5mm、厚さ約10μmでSUS/ガラス間にはさみ、光照射により接着させた後、RTC-1210A引張り試験機(株)A&D社製)により引張り速度5mm/minで測定した。

(3) 透湿量: JIS K7129Aに準じて、光硬化させたシール剤により得たフィルム(厚み100μm)400℃×90%RH条件での透湿量を、水蒸気透過度テスター: L80-5000型(LYSSY社製)を用い測定した。

【0050】

【実施例1】

(a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート72部、(b) 多核フェノールとして、4核フェノールであるMTPC(本州化学工業社製)9

部、(c) 水酸基を有するビニルエーテル化合物として、ヒドロキシブチルビニルエーテル 15 部、(d) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤としてスルホニウム PF₆ 塩型の CPI-100P (商品名: サンアプロ社製) 4 部を十分混合することにより透明な感光性組成物を得た。このようにして得られた感光性組成物の FPD 用シール剤としての特性を評価するために、バーコーターを用い膜厚 10 μ m になるように塗工した後、400 W 高圧水銀灯露光機 (セン特殊光源 (株) 社製) で 500 mJ/cm² 露光し、光硬化性 (転化率) および硬化膜の接着強度の評価を行った。なお透湿量測定用フィルム作成においては、3000 mJ/cm² 露光を行った。結果を表 1 に示す。

【0051】

[実施例 2]

(b) 多核フェノールとして、p-イソプロピルフェノールノボラック樹脂 (3 核体 ~ 7 核体の含有率が 64%) 9 部および (c) 水酸基を有するビニルエーテル化合物として、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル 15 部を用いる以外は実施例 1 と同様にして感光性組成物を得、シール剤としての特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0052】

[比較例 1]

(a) として 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの 96 部、および (d) として CPI-100P の 4 部から成るエポキシ樹脂のみで構成される感光性組成物を得た。この組成物のシール剤としての性能評価結果を表 1 に示す。

【0053】

[比較例 2]

(a) として 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの 76 部、(c) としてトリエチレングリコールジビニルエーテル 20 部、および (d) として CPI-100P の 4 部から成るエポキシ樹脂とビニルエーテルから構成される感光性組成物を得た。この組成物のシール剤としての性能評価結果を表 1 に示す。

以上の結果から、本発明に係わるカチオン重合性感光性組成物は、比較例に示されるエポキシ樹脂単独あるいはエポキシ樹脂/ビニルエーテル化合物から成る従来のカチオン型感光性組成物に比べ優れた硬化性 (転化率) を有し、また十分な接着性と低い透湿量を示すことがわかる。このことから、本発明に係わるカチオン重合性感光性組成物を、FPD を製造する際にシール剤として用いる方法は極めて有効であることがわかる。また、この方法によって製造される FPD は、本シール剤の優れた硬化性から高い生産性が期待でき、且つ得られる接着性と耐透湿性が従来に比べ優れていることから、製品寿命の大幅な改善が期待でき、これまで以上に信頼性の高い FPD、とりわけ有機 ELD の提供を可能とするものである。

【0054】

【表 1】

No.	転化率 (%)	接着性 (MPa)	透湿量 (g/m ² ・24hr)
実施例 1	エポキシ: 98% ビニル: 98%	11	5
実施例 2	エポキシ: 98% ビニル: 98%	13	3
比較例 1	エポキシ: 65%	5	35
比較例 2	エポキシ: 75% ビニル: 70%	6	20

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明のカチオン重合性感光性組成物は、優れた光硬化性と接着性、さらには耐透湿性

を併せ持つことから、これをシール剤として製造されるフラットパネルディスプレイに好適であり、特に耐透湿性が重要な有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに好適に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 6 】

【図－ 1】 本発明の有機 E L D 素子部の断面図

【図－ 2】 本発明のその他の封止構造から成る有機 E L D 素子部の断面図

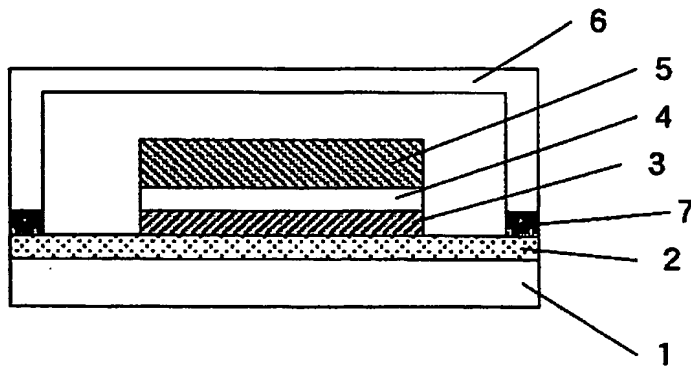
【符号の説明】

【 0 0 5 7 】

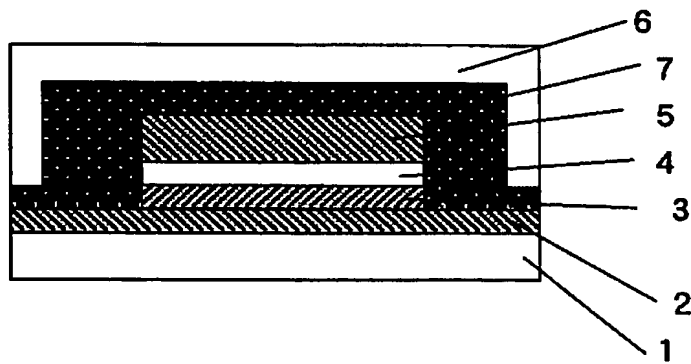
- 1 基板
- 2 正孔注入電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子注入電極
- 6 封止材
- 7 接着剤（層）

【書類名】 図面

【図-1】



【図-2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い硬化性と優れた接着性および耐透湿性を有するカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いて製造されるフラットパネルディスプレイ、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 (a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物、(b) オルト位にt-ブチル基を有しない3核以上から成る多核フェノール、(c) 水酸基を有するビニルエーテル化合物、および(d) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含むことを特徴とするカチオン重合性感光性組成物から成るシール剤を用いることを特徴とするフラットパネルディスプレイの製造方法およびそれにより得られるフラットパネルディスプレイ。

【選択図】 選択図なし

特願 2004-099100

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏名

旭化成ケミカルズ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.